

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-147644

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.⁶
C08G 73/10

識別記号

府内整理番号

F I
C08G 73/10

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-306337

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22)出願日 平成8年(1996)11月18日

(72)発明者 富田 雅之

茨城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 蔡持 まゆみ

茨城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 晃司

(54)【発明の名称】ポリスクシンイミドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高分子量のポリスクシンイミドを短時間に且つ簡便に製造することができる方法の提供。

【解決手段】 アスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応生成物又はこれらの混合物を重総合させてポリスクシンイミドを製造する際に、鎮長延長剤として分子内にオキサゾリン構造を少なくとも二ヶ有する化合物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応生成物又はこれらの混合物を重縮合させてポリスクシンイミドを製造する際に、鎖長延長剤として分子内にオキサゾリン構造を少なくとも二ヶ有する化合物を用いることを特徴とするポリスクシンイミドの製造方法。

【請求項2】 前記鎖長延長剤をモノマー100重量部に対して0.05~20重量部用いる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記鎖長延長剤がビス(2-オキサゾリン)構造を有する化合物である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記鎖長延長剤が2,2'-(1,3-フェニル)-ビス(2-オキサゾリン)である請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリスクシンイミドの製造方法に関する。詳しくは、アスパラギン酸等を鎖長延長剤の存在下に重縮合させて、ポリスクシンイミドを製造する方法に関する。ポリスクシンイミドはポリアスパラギン酸の前駆体として有用である。これらのポリスクシンイミド及びポリアスパラギン酸は、キレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、分散剤、保湿剤、肥料用添加剤等として好適である。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリスクシンイミドの製造方法として、アスパラギン酸とリン酸等の酸触媒を大量に用い、170~200℃の加熱下、真空中で重合させる方法(特公昭48-20638号公報、米国特許5,142,062号明細書)が知られている。一方、架橋により高分子量のポリアスパラギン酸を得る方法として、アスパラギン酸とポリアミンとを120℃以上の温度で反応させる方法も知られている(米国特許5,391,642号明細書)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、大量の酸触媒を用いる方法の場合、得られるポリスクシンイミドは高分子量であるが、多量の残存触媒の除去が困難という点で効率的でない。また、架橋により高分子量化する方法の場合、分子量の向上は効果的とは言えず、また、架橋剤であるポリアミンによりゲル状物質を生じる可能性がある。本発明の課題は、ポリスクシンイミドの重合系に添加物を加えることにより、高分子量のポリスクシンイミドを短時間且つ工業的に製造し得る方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、重合過程のポリスクシ

ンイミド末端にカルボン酸基が残存していることをNMR分析により確認し、更に、この末端同士をビスオキサゾリン構造を有する化合物により結合させることにより、高分子量のポリスクシンイミドを短時間で簡便に製造し得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち、本発明は、アスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応生成物又はこれらの混合物を重縮合させてポリスクシンイミドを製造する際に、鎖長延長剤として分子内にオキサゾリン構造を少なくとも二ヶ有する化合物を用いることを特徴とするポリスクシンイミドの製造方法、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】

(モノマー) 本発明に用いられるモノマーは、重縮合により主にポリスクシンイミドを生成するものであれば特に制限なく使用することができる。具体例としては、例えばL-、D-、DL-アスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応生成物又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0007】 これらの中で特に好ましいのは、高分子量体が得られ易いという点で、アスパラギン酸である。また、アスパラギン酸以外に50%を超えない範囲で共重合可能な他のモノマーを用いることもできる。共重合可能なモノマーとして特に制限はないが、例えば、アスパラギン酸塩、グルタミン酸及びその塩、アラニン、ロイシン、リジン等のアミノ酸、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸、2-ヒドロキシエタノール、マレイン酸、アニリン等のアミノ基又はカルボン酸基と反応しうる官能基を少なくとも一ヶ有する化合物等が挙げられる。

【0008】 (鎖長延長剤) 本発明で使用しうる鎖長延長剤は、カルボン酸と反応し易いという点から、オキサゾリン構造を少なくとも二ヶ有するものであれば特に制限はない。具体的には、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(3-メチル-2-オキサゾリン)、1,4-ビス(2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリル))ベンゼン、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-(1,3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)等の化合物が挙げられる。これらの中では、生成されるポリマーの分子量やカルボン酸との反応性から2,2'-(1,3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)が好ましい。

【0009】 これらは単独で、或いは必要に応じて二種以上の混合物で用いてもよい。添加量については、使用するモノマーの種類、重合の進捗状況及び目的とするポリマーの分子量により適宜選択されるが、通常、モノマー100重量部に対して0.05~20重量部、好ましくは0.1~5重量部、更に好ましくは0.5~5重量

部の範囲である。予め、重合時間とポリマー末端のカルボン酸を定量しておくことが最も好ましい。添加量が0.05重量部未満であると鎖長延長剤としての効果が発揮されない。また、20重量部を越えると重縮合反応を阻害する可能性があるので好ましくない。

【0010】(重合触媒) 本発明の方法では、重縮合反応を促進させるため、触媒を用いることができる。具体的には、p-トルエンスルホン酸、リン酸、亜リン酸、亜リン酸エステル等が挙げられる。使用量として特に制限はないが、より高分子量のポリスクシンイミドを得るために、アスペラギン酸等のモノマー100重量部に対し0.001~500重量部、好ましくは0.01~50重量部、更に好ましくは0.01~30重量部の割合で使用される。

【0011】(反応方法) 本発明における重縮合反応は、モノマーを溶媒を用いることなく又はその存在下、好ましくは触媒の存在下、湿式又は乾式で混合し、加熱することにより行われる。また、重縮合及び鎖長延長反応時の圧力は特に制限ではなく、常圧、減圧、加圧のいずれでも良いが、通常は、10Pa~1MPaの範囲である。以下に反応溶媒の不存在下での重合(バルク重合)、溶媒存在下での重合を順に詳述する。

【0012】[バルク重合]

(混合方法) 本発明の方法において触媒を用いる場合、重縮合反応を行う前にモノマーと十分混合しておくのが好ましい。混合状態が不十分な状態で重縮合を開始させると、一部溶融固化、分子量の低下及び反応時間の増大等の問題を生じことがある。混合方法としては、溶媒を使用する湿式混合方法、及び溶媒を使用しない乾式混合が挙げられる。混合温度としては、ポリスクシンイミドへ重縮合が生じない150℃以下であれば特に制限はないが、好ましくは常温から120℃の温度、混合時間としては好ましくは0.01~50分の範囲で行われる。

【0013】湿式混合方法の場合、溶媒と触媒を混合し、次いで各混合物とモノマーを混合することが好ましい。その際、使用しうる溶媒に特に制限はないが、混合終了後、留去する必要を考慮して沸点が150℃以下、また用いる触媒と均一に混合できるものが好ましい。溶媒の使用量は、モノマー100重量部に対し、通常は0.1~30重量部の範囲で使用される。使用量が0.1未満であると重縮合反応の速度向上としての効果が少ない。また、30を越えると留去に時間を要する点から好ましくない。乾式混合方法をとる場合、モノマーに触媒を添加した後、混合装置を用いて混合する。触媒の添加方法については特に制限ではなく、一度に添加しても少量ずつ添加しても良い。

【0014】使用できる混合装置としては一般的なミキサー、ブレンダー、及びニーダー等が好ましく、攪拌混練型の大型機器の具体例として、一軸又は二軸の押し出

し機或いは高粘度反応機、SV-ミキサー、及びコニカルドライヤー(神鋼パンテック社)、MZ-プロセッサー(大川原製作所社)、パドルドライヤー(奈良機械社)、SC-プロセッサー及び加圧ニーダー(栗本鐵工所社)等が挙げられる。

【0015】(重縮合及び鎖長延長反応) 本発明の方法における重縮合及び鎖長延長反応は、モノマーを直接、或いは前記の触媒との混合物を反応器中に仕込み、適宜添加剤を加えて100~400℃、好ましくは150~350℃、更に好ましくは150~280℃の加熱下、攪拌又は混練しながら固相で反応させる。反応温度が100℃未満であると、反応が進行しない可能性がある。また、400℃を越えて反応を行うと、分解物を生成したり、反応効率低下等の可能性がある。

【0016】ビスオキサゾリン化合物の添加時期は特に制限はないが、ある程度重縮合が進行しており、生成したポリスクシンイミドにカルボン酸末端が残存している時期が好ましい。ポリスクシンイミドの分子量で示すと、最終的な目的とする分子量の20~80%の分子量となった時に添加するのが好ましい。添加方法としては、直接、又は溶媒に溶解、或いはスラリー状態でもよい。鎖長延長反応の時間は1分~100時間、好ましくは10分~50時間、最も好ましくは、15~20時間である。また重合反応の実質上の終点は、生成ポリマーの分子量増加が観察されなくなったときである。後処理工程は、重合物の用途に合わせて洗浄、再沈等の常法を適宜選択することができる。

【0017】上記条件を満足する反応器としては、バッチ式又は連続式のどちらでも良く、バッチ式では通常の反応器、プロショアミキサー(太平洋機工社)、Polyphase System(Littleford Day社)、SVミキサー、MZ-プロセッサー及びバッチ式ニーダー等が用いられる。連続式では、一軸及び二軸混練機、パドルドライヤー、LCR(Lurgi社)、SC-プロセッサー、KRCニーダー(栗本鐵工所社)、バイボラック(住友重機社)及びN-SCR(三菱重工社)等が具体例として挙げられる。なお、この重合反応は不活性ガス気流下で行うのが好ましい。不活性ガスとして特に制限ではなく、窒素、アルゴン等を用いることができる。

【0018】(反応溶媒を用いる重合)

(反応溶媒) 本発明の方法に使用し得る溶媒は、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、及びエステル類が好ましく、この中でも沸点が100℃以上、好ましくは130℃以上を有する溶媒が好ましい。これらの溶媒は单一或いは混合して用いることができる。具体的には、クメン、メチレン等の芳香族炭化水素類、クロロトルエン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、アニソール等のエーテル類、酢酸-n-アミル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、

N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素酸、ジメチルスルホキシド、スルホラン及びヘキサメチルホスホロアミド等の非プロトン性極性溶媒を挙げることができる。

【0019】これらの中では、適度な沸点を有している点で、クメン、クロロトルエン、メシチレン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホランが用いられる。溶媒は、アスパラギン酸100重量部に対して、1~5000、好ましくは5~1000、更に好ましくは10~200重量部の割合で使用することができる。

【0020】(重縮合及び鎖長延長反応)本発明の方法における重縮合及び鎖長延長反応の温度は、前記モノマー、触媒及び溶媒の混合物を反応器中に仕込み、生成する水を取り除きながら、100~350℃、好ましくは130~300℃の範囲で行われる。反応温度が100℃未満であると、反応が容易に進行せず好ましくない。また、350℃を越えると、分解物を生成したり、熱効率が良くない等経済的にも好ましくない。

【0021】重縮合及び鎖長延長時の圧力に特に制限はなく、常圧、減圧又は加圧のいずれでも良いが、通常は、10Pa~1MPaの範囲内である。ビスオキサゾリン化合物の添加時期は特に制限はないが、ある程度重縮合が進行しており、ポリスクシンイミドにカルボン酸末端が残存している時期が好ましい。ポリスクシンイミドの分子量で示すと、最終的な目的とする分子量の20~80%の分子量となった時に添加するのが好ましい。添加方法としては、直接、又は溶媒に溶解、或いはスラリー状態でもよい。添加量については重合の進捗状況及びポリマーの目的とする分子量により適宜選択される。

【0022】鎖長延長反応の時間は5分~30時間、好ましくは10分~10時間、最も好ましくは、10分~5時間である。また、重合反応の実質上の終点は、生成ポリマーの分子量増加が観察されなくなったときである。後処理工程は、重合物の用途に合わせて適宜選択することができる。具体的には、遠心分離により溶媒を取り除く方法、更に、水又は低沸点溶媒により洗浄する方法等の常法により行うことができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例により些かも制限されるものではない。なお、ポリスクシンイミドの分子量は、東ソー(株)社製TSKgel GMHHR-M、TSKgel G2000HHRカラム及び溶離液に10mM臭化リチウムのジメチルホルムアミドを用いたGPCクロマトグラフ(示差屈折計)により得られたポリスチレン換算値である。

【0024】実施例1

L-アスパラギン酸50gを、冷却器、温度計、攪拌機を備えた200mLのセパラブルフラスコに仕込み、触媒としてリン酸5gをアセトン20gに溶解させたものを加えた。窒素雰囲気下、マンタルヒーターを165℃に加熱し、アセトンのみを留去、次いでヒーターを235℃に設定し、重縮合反応を開始した。系内に水の生成を認めてから1時間攪拌を続けた後、ヒーターを175℃に設定した。2, 2'-(1, 3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)1.8g(モノマー100重量部に対し3.6重量部)をスルホラン100重量部に溶解し、重合系に加え3時間反応させた。メタノールにより再沈、洗浄を行い、減圧下で乾燥させた。ポリスクシンイミド35.5gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、50,000であった。

【0025】実施例2

鎖長延長剤を2, 2'-(1, 4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)として、実施例1と同様の操作を行った。ポリスクシンイミド36.7gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、48,000であった。

【0026】実施例3

鎖長延長剤を2, 2'-(ビス(2-オキサゾリン))1.2g(モノマー100重量部に対し2.4重量部)として、実施例1と同様の操作を行った。ポリスクシンイミド34.8gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、48,500であった。

【0027】実施例4

攪拌機、水分離器及び冷却器、温度計を備えた200mL四つ口フラスコに、L-アスパラギン酸25g、触媒としてリン酸5g、反応溶媒としてメシチレン56gとスルホラン24gを加えた。オイルバスを190℃に設定し、窒素気流下、重縮合反応を開始した。反応系が還流を始めてから1時間、系から水を取り除きつつ攪拌した。この系に2, 2'-(1, 3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)0.9g(モノマー100重量部に対し3.6重量部)を加え3時間反応させた。メタノールにより再沈、洗浄を行った。減圧下で乾燥させ、ポリスクシンイミド35.5gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、49,000であった。

【0028】比較例1

鎖長延長剤を使用しないで、実施例1と同様の操作を行った。ポリスクシンイミド36.0gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、29,500であった。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、高分子量のポリスクシンイミドを短時間で且つ簡便に製造することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147644

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.CI.

C08G 73/10

(21)Application number : 08-306337

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 18.11.1996

(72)Inventor : TOMITA MASAYUKI
KURAMOCHI MAYUMI

(54) PRODUCTION OF POLYSUCCINIMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polysuccinimide of high molecular weight in a short time and industrially advantageously by adding an additive to a polymer system of polysuccinimide.

SOLUTION: This polysuccinimide of high molecular weight is produced by condensation polymerization of a compound having at least two oxazoline structures in a molecule [preferably a compound having a bis(2-oxazoline) structure, for example, 2,2'-(1,3-phenyl)-bis(3-oxazoline)] by using, as a chain extender, one of or a mixture of reaction products produced by reactions of aspartic acid, maleamic acid and maleic acid with ammonia preferably in a quantity of 0.05-20 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the above monomer, thus providing polysuccinimide or polyaspartic acid which is suitable for use as a chelating agent, scaling inhibitor, detergent builder, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP-A-10-147644

Laid-Open Date: June 2, 1998

Application No.: 8-306337

Application Date: November 18, 1996

5 Applicant: Mitsubishi Chem. Corp.

[Title of the Invention]

METHOD FOR PRODUCTION OF POLYSUCCINIMIDE

10 [Claims]

1. A method for the production of a polysuccinimide which comprises polycondensing aspartic acid, maleamic acid, the reaction product of maleic acid with ammonia, or a mixture thereof, which method uses a compound having at least two 15 oxazoline structures in the molecule as a chain extender.

2. A method according to claim 1, wherein said chain extender is used in an amount in the range of 0.05 to 20 parts by weight based on 100 parts by weight of the monomer.

3. A method according to claim 1 or 2, wherein said chain 20 extender is a compound having a bis(2-oxazoline) structure.

4. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein said chain extender is 2,2'-(1,3-phenyl)-bis(2-oxazoline).

.....

25 (Page 4, column 5, line 41 to column 6, line 40)

[Example] This invention will now be described in further detail hereinbelow with reference to examples, but the invention is by no means limited thereto so far as it does not depart from its scope. Herein, the molecular weight of 30 polysuccinimide is regarded as a value in terms of polystyrene, as measured by a GPC chromatography (differential

refractometer) using TSKgel GMHHR-M, TSKgel G2000HHR columns, produced by TOSOH CORP. and a 10 mM lithium bromide dimethylformamide solution as an eluant.

[0024] Example 1

5 50 g of L-aspartic acid was placed into a 200 mL separable flask fitted with a condenser, a thermometer, and an agitator. A solution of 5 g of phosphoric acid in 20 g of acetone was added as a catalyst to the flask. The acetone was solely removed by distillation in a nitrogen atmosphere by heating
10 a mantle heater to 165 °C. The heater was then set at 235 °C to start the polycondensation reaction. After the mixture was agitated for 1 hour following the recognition of the formation of water in the system, the heater was set at 175 °C. 1.8 g (3.6 parts by weight per 100 parts by weight of
15 the monomer) of 2,2'-(1,3-phenylene)-bis(2-oxazoline) was dissolved in 100 parts by weight of sulfolane, and the resultant solution was added to the polymerization system and reacted for 3 hours. The product was re-precipitated from methanol, washed therewith, and dried in a vacuum. 35.5 g of
20 polysuccinimide was consequently obtained. The weight-average molecular weight of this polysuccinimide was found to be 50,000.

[0025] Example 2

The same procedure as in Example 1 was carried out except
25 that 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) was used as the chain extender. 36.7 g of polysuccinimide was consequently obtained. The weight-average molecular weight of this polysuccinimide was found to be 48,000.

[0026] Example 3

30 The same procedure as in Example 1 was carried out except that 1.2 g (2.4 parts by weight per 100 parts by weight of

the monomer) of 2,2'-bis(2-oxazoline) was used as the chain extender. 34.8 g of polysuccinimide was consequently obtained. The weight-average molecular weight of this polysuccinimide was found to be 48,500.

5 [0027] Example 4

25 g of L-aspartic acid, 5 g of phosphoric acid as a catalyst, and 56 g of mesitylene and 24 g of sulfolane as reaction solvents were added to a 200 mL four-necked flask fitted with an agitator, a water separator, a condenser, and 10 a thermometer. After the oil bath was set at 190 °C, the polycondensation reaction was started under a stream of nitrogen. One hour after the reaction system had begun refluxing, the system was agitated while the water was being removed therefrom. After the addition of 0.9 g (3.6 parts 15 by weight per 100 parts by weight of the monomer) of 2,2'-(1,3-phenylene)-bis(2-oxazoline) was added to the system, the resultant mixture was reacted for 3 hours. The product was re-precipitated from methanol and washed therewith. The washed product was dried in a vacuum to obtain 20 35.5 g of polysuccinimide. The weight-average molecular weight of this polysuccinimide was found to be 49,000.